

⑫ 公開特許公報(A)

平3-285960

⑬ Int.Cl.⁵C 09 B 57/00
G 03 G 5/06

識別記号

3 1 2

庁内整理番号

Z 7537-4H
6906-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)12月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 縮合多環基を有する第三級アミン化合物

⑯ 特 願 平2-71550

⑰ 出 願 平2(1990)3月19日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)3月29日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-77839

㉑ 平1(1989)9月28日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平1-254413

㉔ 平1(1989)11月27日 ㉕ 日本(JP) ㉖ 特願 平1-307255

㉗ 平2(1990)3月1日 ㉘ 日本(JP) ㉙ 特願 平2-51496

⑳ 発 明 者 島 田 知 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

㉑ 発 明 者 佐 々 木 正 臣 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

㉒ 発 明 者 有 賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

㉓ 出 願 人 株 式 会 社 リ コー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉔ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

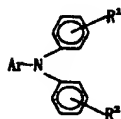
明 細 書

1. 発明の名称

縮合多環基を有する第三級アミン化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



(I)

(上式中、Arは炭素数18個以下の縮合多環式炭化水素基を表わし、またR¹及びR²は水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アルコキシ基又は置換若しくは無置換のフェニル基を表わし、夫々同一でも異なっているもよい。)

で表わされる縮合多環基を有する第三級アミン化合物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真用の有機光導電性材料とし

て有用な、新規な縮合多環基を有する第三級アミン化合物に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真方式において使用される感光体の有機光導電性素材としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、トリフェニルアミン化合物(米国特許第3,180,730号)、ベンジジン化合物(米国特許第3,265,496、特公昭39-11546号公報、特開昭53-27033号公報)等のような数多くの提案がなされている。

ここにいう「電子写真方式」とは、一般に光導電性の感光体を、先ず暗所で例えばコロナ放電などにより帯電せしめ、次いで画像状露光を行なって露光部の電荷を選択的に放電させることにより静電潜像を得、更にこの潜像部をトナーなどを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、1) 所において適当な電位に帯電されること、2) 暗所における電荷の放電が少ないこと、

3) 光照射により速やかに電荷を放電すること、などが挙げられる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来の光導電性有機材料は、これらの要求を必ずしも満足していないのが実状である。

従って、本発明の目的は、基本的な電子写真特性を全て満足し、光導電性材料として有用な、新規な縮合多環基を有する第三級アミン化合物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、下記一般式(I)



(上式中、Arは炭素数18個以下の縮合多環式炭化水素基を表わし、またR¹及びR²は水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アルコキシ基又は置換若しくは無置換のフ

塩素など)が挙げられる。

本発明に係る前記一般式(I)で示される縮合多環基を有する第三級アミン化合物は、新規物質であり、このものは、下記一般式(II)で表わされるハロ縮合多環式炭化水素誘導体と下記一般式(III)で表わされるジフェニルアミン誘導体又は下記一般式(IV)で表わされるアミノ縮合多環式炭化水素誘導体と下記一般式(V)で表わされるハロベンゼン誘導体及び銅粉、酸化銅あるいはハロゲン化銅などと縮合反応中に生ずるハロゲン化水素を中和するのに十分な量のアルカリ塩を加え、溶媒の存在下又は無溶媒下で、窒素雰囲気下、150-250℃程度の温度において反応させることにより製造することができる。

この場合、アルカリ塩としては、苛性ソーダ、苛性カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを挙げることができる。また、反応溶媒としては、ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-

エニル基を表わし、夫々同一でも異なってもよい。)

で表わされる縮合多環基を有する第三級アミン化合物が提供される。

前記一般式(I)において、Arの具体例としては、ナフチル基、フルオレニル基、アセナフテニル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、クリセニル基、フルオランテニル基などが挙げられる。また、R¹及びR²のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が、またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの低級アルコキシ基が挙げられる。更に、アルキル基における置換基としては、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルコキシ基などが挙げられ、またフェニル基における置換基としては、低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、低級アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など)及びハロゲン原子(例えば臭素、

イミダゾリジノンなどを挙げることができる。



(式中、Arは前記と同じ。Xはハロゲンを表わす。)



(式中、R¹及びR²は前記と同じ。)



(式中、Arは前記と同じ。)



(式中、R¹及びR²は前記と同じ。Xはハロゲンを表わす。)

本発明で得られる新規な縮合多環基を有する第三級アミン化合物は、電子写真用感光体に於ける光導電性素材として極めて有用であり、染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感される。更にこのものは、有機顔料あるいは無機顔料を電荷発生質とする、所謂機能分

離型感光体に於ける電荷輸送 質としてとりわけ有用である。

上記 感剤としては、例えば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット等のトリアリールメタン染料、ローズベンガル、エリスロシン、ローダミン等のキサンチン染料、メチレンブルー等のチアジン染料、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4-ジニトロ-9-フルオレノン等が挙げられる。

また、有機顔料としてはシーアイビグメントブルー25(CI No 21180)、シーアイビグメントレッド41(CI No 21200)、シーアイビグメントレッド3(CI No 45210)等のアゾ系顔料、シーアイビグメントブルー16(CI No 74100)等のフタロシアニン系顔料、シーアイバットブラウン5(CI No 73410)、シーアイバットダイ(CI No 73030)等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB、インダンスレンスカーレットR等のペリレン系顔料が挙げられる。また、セレン、セレン-テルル、碲化カドミウム、 α -シリコン等の無機顔料も使用できる。

濃縮して、赤味黒色の油状物を得た。これをシリカゲルカラム処理(溶離液;トルエン/n-ヘキサン(1:3)混合溶媒)し、エタノール/酢酸エチル混合溶媒から再結晶して、薄黄色葉状結晶の1-N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノビレン1.65g(収率41.6%)を得た。融点は181.0-181.5℃であった。元素分析値は $C_{22}H_{18}N$ として下記の通りであった。

| | C % | H % | N % |
|-----|-------|------|------|
| 実測値 | 90.64 | 5.61 | 3.68 |
| 計算値 | 90.64 | 5.83 | 3.53 |

この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第1図に示す。

実施例2～24

実施例1と同様な条件で、縮合多環基を有する第三級アミン化合物を得た。得られた化合物の化学構造式、融点及び元素分析値を表-1に示す。また、実施例4,7,8,9,10,13及び24で得られた化合物の夫々の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第2-8図に示す。

〔発明の効果〕

本発明に係る前記一般式(I)で示される新規な縮合多環基を有する第三級アミン化合物は、前記したように光導電性素材として有効に機能し、また染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感されることから、電子写真用感光体の感光層の電荷輸送物質等として好適に使用され、特に電荷発生層と電荷輸送層を二層に区分した、所謂機能分離型感光層における電荷輸送物質として有用なものである。

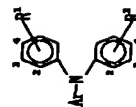
〔実施例〕

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例1

1-アミノビレン2.17g(0.01mol)、4-ヨードトルエン32.70g(0.15mol)、炭酸カリウム5.53g(0.04mol)及び銅粉0.32gを窒素気流下、エステル管で共沸脱水しながら、206-208℃で6時間攪拌した。室温まで放冷した後、セライトを用いて濾過し、濾液にクロロホルムを加え、クロロホルム層を水洗し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥し、更に減圧

表 1



| 実施例 No | Ar | R ¹ | 融点(℃) | 元素分析値 (計算値) | | |
|-----------|----|-------------------|-------------|------------------|----------------|----------------|
| | | | | C % | H % | N % |
| 2 | | 3-CH ₃ | 136.5-137.5 | 90.65 (90.64) | 5.57 (5.83) | 3.61 (3.53) |
| 3 | | 4-CH ₃ | 239.0-240.0 | 90.78 (90.74) | 6.03 (5.95) | 3.56 (3.31) |
| 4 | | 3-CH ₃ | 173.0-174.0 | 90.81 (90.74) | 5.98 (5.95) | 3.10 (3.31) |

| 実施例 No. | Ar | R ¹ | R ² | 融点(°C) | 元素分析値 (計算値) | | |
|------------|----|---|---|-------------|------------------|----------------|----------------|
| | | | | | C% | H% | N% |
| 5 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 油状物 | 90.21 (90.04) | 6.14 (6.21) | 3.68 (3.75) |
| 6 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 油状物 | 89.27 (89.11) | 6.60 (6.56) | 4.26 (4.33) |
| 7 | | 4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p) | 4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p) | 139.0-140.0 | 91.06 (90.90) | 6.05 (6.16) | 2.78 (2.85) |
| 8 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 127.0-128.0 | 89.19 (89.11) | 6.32 (6.56) | 4.32 (4.33) |
| 9 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 137.5-138.5 | 90.19 (90.03) | 6.04 (6.22) | 3.59 (3.75) |

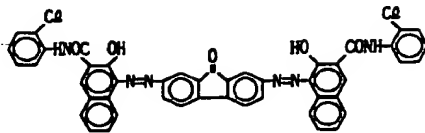
| 実施例 No. | Ar | R ¹ | R ² | 融点(°C) | 元素分析値 (計算値) | | |
|------------|----|-------------------|-------------------|-------------|------------------|----------------|----------------|
| | | | | | C% | H% | N% |
| 10 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 225.5-226.0 | 89.95 (90.03) | 6.24 (6.22) | 3.79 (3.75) |
| 11 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 186.5-187.5 | 90.60 (90.64) | 5.60 (5.63) | 3.70 (3.52) |
| 12 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 130.5-131.5 | 89.51 (89.36) | 6.61 (6.63) | 3.98 (4.01) |
| 13 | | 3-CH ₃ | 3-CH ₃ | 155.5-156.5 | 90.81 (90.64) | 5.85 (5.83) | 3.43 (3.52) |
| 14 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 93.5-95.5 | 88.79 (88.97) | 6.89 (6.88) | 4.13 (4.15) |

| 実施例 No. | Ar | R ¹ | R ² | 融点(°C) | 元素分析値 (計算値) | | |
|------------|----|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|------------------|----------------|----------------|
| | | | | | C% | H% | N% |
| 15 | | 2-CH ₃ | 2-CH ₃ | 214.0-5.0 | 90.97 (90.74) | 5.72 (5.55) | 3.40 (3.31) |
| 16 | | 4-CH ₃ CH ₃ | 4-CH ₃ CH ₃ | 167.0-8.0 | 90.46 (90.31) | 6.37 (6.40) | 3.24 (3.29) |
| 17 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 135.5-6.5 | 83.95 (83.88) | 5.29 (5.40) | 3.15 (3.26) |
| 18 | | H | 4-CH ₃ | 158.0-159.5 | 90.55 (90.83) | 5.36 (5.52) | 3.75 (3.65) |
| 19 | | H | 4-CH ₃ | 175.0-176.0 | 87.26 (87.19) | 5.13 (5.30) | 3.44 (3.51) |

| 実施例 No. | Ar | R ¹ | R ² | 融点(°C) | 元素分析値 (計算値) | | |
|------------|----|-------------------|---|-------------|------------------|----------------|----------------|
| | | | | | C% | H% | N% |
| 20 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 155.5-159.5 | 87.21 (87.14) | 5.32 (5.61) | 3.35 (3.39) |
| 21 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ CH ₃ | 120.0-131.0 | 87.36 (87.09) | 5.89 (5.89) | 3.14 (3.28) |
| 22 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ CH ₃ | 156.0-158.5 | 90.54 (90.47) | 5.96 (6.12) | 3.37 (3.41) |
| 23 | | 4-CH ₃ | 4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p) | 178.0-180.0 | 91.33 (91.29) | 5.48 (5.75) | 3.02 (2.96) |
| 24 | | 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | 175.0-176.0 | 76.80 (76.71) | 3.80 (3.92) | 3.13 (3.20) |

応用例

電荷発生 質として下記ビスアゾ化合物 7.5部



及びポリエステル樹脂〔関東洋紡績製パイロン200〕の0.5%テトラヒドロフラン溶液500部をボールミル中で粉碎混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードで塗布し、自然乾燥して約1 μ 厚の電荷発生層を形成した。次に、ポリカーボネート樹脂〔關帝人製パンライトK-1300〕1部とテトラヒドロフラン8部の樹脂溶液に、電荷輸送物質として実施例2の化合物1部を溶解し、この溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、80℃で2分間、次いで120℃で5分間乾燥して厚さ約20 μ の電荷輸送層を形成して感光体Aを作成した。

次に、こうして得られた積層型電子写真感光体Aの可視域での感度を調べるため、この感光体に

比較感光体Bに比べ、残留電位(V_r)を示さず、且つ電子写真感度($E_{1/2}$)も高いことが判る。

4. 図面の簡単な説明

第1-8図は、夫々実施例1,4,7,8,9,10,13及び24で得られた縮合多環基を有する第三級アミン化合物の赤外線吸収スペクトル図(KBr錠剤法)である。

静電複写紙試験装置〔關川口電機製作所製SP428型〕を用いて所で-6KVのコロナ放電を20秒間行なって帯電させた後、感光体の表面電位 V_m (v)を測定し、更に20秒間暗所に放置した後、表面電位 V_o (v)を測定した。次いで、タングステンランプ光を感光体表面での照度が4.5luxになるように照射して、 V_o が1/2になるまでの露光量 $E_{1/2}$ (lux \cdot sec)及び30秒間照射後の残留表面電位 V_r (v)を測定した。結果を表-2に示す。

比較例

電荷輸送物質として4,4',4''-トリメチルトリフェニルアミン(比較感光体B)を用いた以外は、応用例とまったく同様に操作して電子写真特性を測定した。結果を表-2に示す。

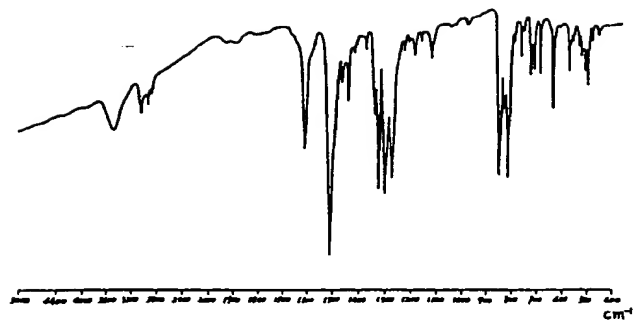
表-2

| 感光体 | V_m | V_o | V_r | $E_{1/2}$ |
|-----|-------|-------|-------|-----------|
| A | -1343 | -1153 | 0 | 0.96 |
| B | -1480 | -1287 | -128 | 1.24 |

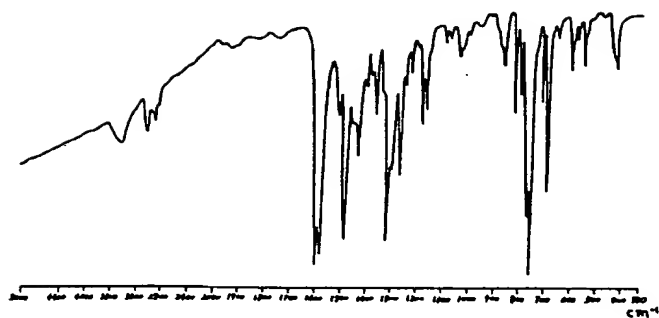
表-2から、本発明の化合物を用いた感光体Aは、

特許出願人 株式会社 リ コ ー
代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明
(ほか1名)

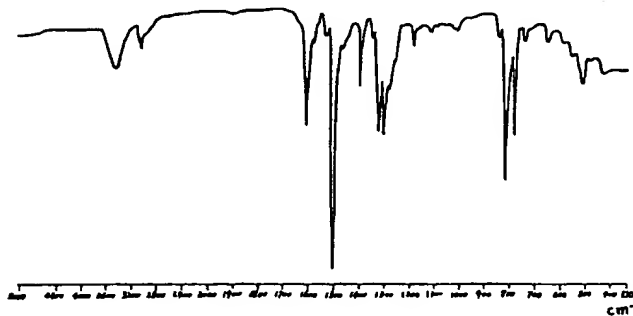
第 1 図



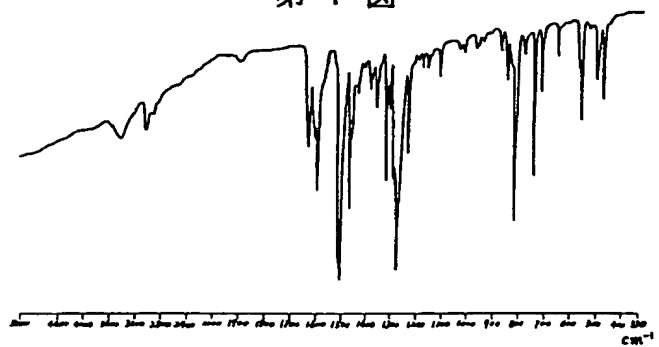
第 2 図



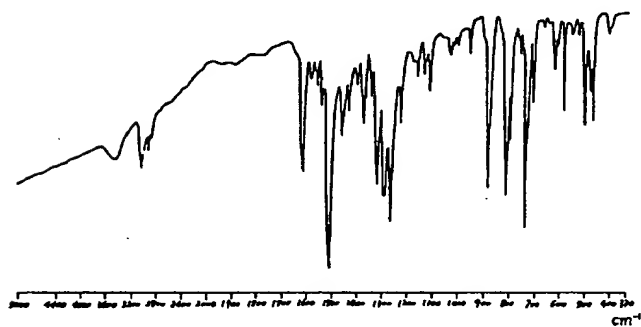
第 3 図



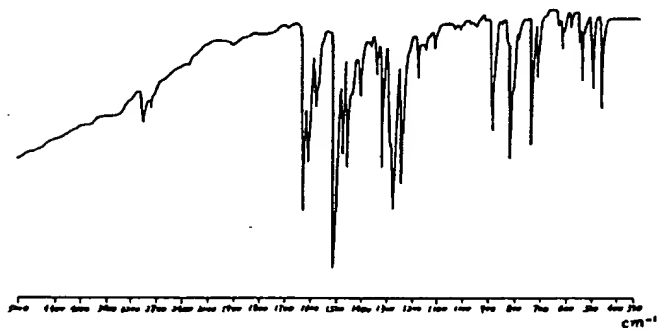
第 4 図



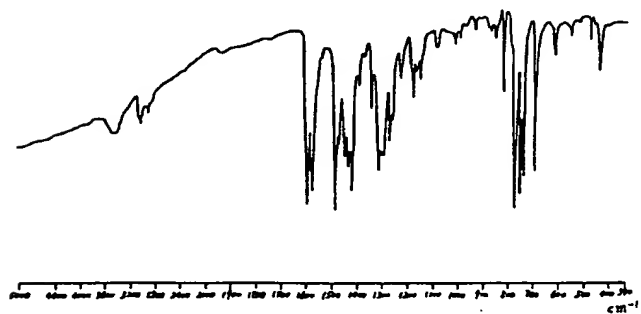
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

